

PAT-NO: JP407292459A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07292459 A

TITLE: PRODUCTION OF LAMINATED BODY

PUBN-DATE: November 7, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITAMURA, MAKOTO

TSUTAO, TOMOSHIGE

YUASA, MOTOKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEKISUI CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06083076

APPL-DATE: April 21, 1994

INT-CL (IPC): C23C014/06, B32B027/30 , C08J007/00 , C23C016/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a laminated body having excellent water repellence and scratch and also excellent in transparency.

CONSTITUTION: After a composite film of metal oxide and fluororesin is formed on a substrate by sputtering, the composite film is arranged between counter metal electrodes provided with a solid dielectric at least one opposite surface thereof. Under pressure near atmospheric at least one opposite surface thereof. Under pressure near atmospheric pressure of mixed gas consisting of 0.1-10vol.% fluorocarbon gas and the balance of inert gas, high voltage is

applied to at least one electrode. The generated glow discharge plasma of the mixed gas is brought into contact with the composite film to fluorinate its surface. Thus, a laminated body kept in the transparency of the substrate is produced.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292459

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06		L 8414-4K		
B 3 2 B 27/30		D 8115-4F		
C 0 8 J 7/00	3 0 6			
C 2 3 C 16/30				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-83076

(22) 出願日 平成6年(1994)4月21日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 北村 真

大阪府枚方市南楠葉2-36-10

(72) 発明者 薦尾 友重

奈良県奈良市朱雀3-4-2

(72) 発明者 湯浅 基和

奈良県奈良市右京2-1-2

(54) 【発明の名称】 積層体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた撥水性と耐擦傷性を有すると共に、透明性に優れた積層体の製造方法を提供する。

【構成】 金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜をスパッタリング法により基材上に設けた後、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配設された対向する金属電極間に該複合膜を配置し、フッ素系ガス0.1~10体積%と残部が不活性ガスとからなる混合ガスの大気圧近傍の圧力下で、少なくとも一方の電極に高電圧を印加し発生した混合ガスのグロー放電プラズマを該複合膜に接触させて、複合膜表面をフッ素化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜をスパッタリング法により基材上に設けた後、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配設された対向する金属電極間に該複合膜を配置し、フッ素系ガス0.1～10体積%と残部が不活性ガスとからなる混合ガスの大気圧近傍の圧力下で、少なくとも一方の電極に高電圧を印加し発生した混合ガスのグロー放電プラズマを該複合膜に接触させて、複合膜表面をフッ素化することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】 金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜をスパッタリング法により基材上に設けた後、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配設された対向する金属電極間に該複合膜を配置し、該複合膜を50～400℃に加熱しながら、フッ素系ガス0.1～10体積%と残部が不活性ガスとからなる混合ガスの大気圧近傍の圧力下で、少なくとも一方の電極に高電圧を印加し発生した混合ガスのグロー放電プラズマを該複合膜に接触させて、複合膜表面をフッ素化する積層体の製造方法であって、上記金属酸化物の金属のフッ化物の沸点又は昇華温度が50℃以上であることを特徴とする積層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水性及び耐擦傷性に優れると共に、透明性にも優れた積層体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチックやガラス等の基材上に、撥水性の高い被膜を形成する方法としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（以下PTFEという）をはじめとする含フッ素系樹脂をターゲット材として真空蒸着やスパッタリングを行う方法が開示されている（特開昭56-98475号公報、特開昭56-98469号公報）。しかしながら、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂は撥水性に優れた反面、耐擦傷性に問題があるため、耐擦傷性（ハードコート）の被膜として使用することは困難であった。

【0003】この問題点を解決するために、フッ素系樹脂と金属酸化物の複合膜をプラスチック基材上に設ける方法が開示されている（特開平3-153859号公報）。この方法は、SiO<sub>2</sub> ターゲットをPTFEで部分的に被覆した複合ターゲットを用い、高周波出力50Wで10分間、高周波スパッタリングを行うことにより、膜厚500ÅのSiO<sub>2</sub>-PTFE系の複合膜をプラスチック基材上に形成する方法である。

【0004】しかしながら、上記SiO<sub>2</sub>-PTFE系の複合膜は耐擦傷性が向上する反面、撥水性の低下が著しく、優れた撥水性と耐擦傷性を同時に付与することは困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた撥水性と耐擦傷性を有すると共に、透明性に優れた積層体の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の積層体の製造方法は、金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜をスパッタリング法により基材上に設けた後、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配設された対向する金属電極間に該複合膜を配置し、フッ素系ガス0.1～10体積%と残部が不活性ガスとからなる混合ガスの大気圧近傍の圧力下で、少なくとも一方の電極に高電圧を印加し発生した混合ガスのグロー放電プラズマを該複合膜に接触させて、複合膜表面をフッ素化する。

【0007】上記金属酸化物としては、例えば、SiO<sub>2</sub>、SiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CaO等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記金属酸化物の中で、特にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>が好ましい。

【0008】上記フッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下FEPという）、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等が挙げられるが、特に、PTFE、FEPが撥水性が高いので好ましい。

【0009】上記基材としては、特に限定されることなく、例えば、ガラス、プラスチック、金属、セラミックス等が挙げられるが、透明性および耐擦傷性に優れたガラスまたはハードコート処理プラスチックが特に好ましい。また、基材の厚みは、2cm以上になると、プラズマが発生しにくくなるので、2cm未満が好ましい。

【0010】上記フッ素系ガスとしては、4フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)、4フッ化2炭素(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)、6フッ化炭素(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)等のフッ化炭素ガス；2フッ化炭素水素(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>)、3フッ化炭素水素(CHF<sub>3</sub>)等のフッ化炭化水素ガス；1塩素化3フッ化炭素(CClF<sub>3</sub>)等の塩素化フッ化炭素ガス；6フッ化硫黄ガス(SF<sub>6</sub>)等が挙げられ、安全かつプラズマ中でHF等の有害ガスを発生しないCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>が特に好ましい。また、前記のPTFE、FEP等のフッ素含有樹脂等の蒸気を使用することも可能である。

【0011】上記不活性ガスとしては、He、Ne、Ar、Xe等の希ガスやN<sub>2</sub>ガスの1種または2種以上が挙げられるが、準安定状態の寿命が長いフッ素系ガスを励起するのに有利なHeが特に好ましい。He以外

の不活性ガスを使用する場合は、2体積%以下のアセトンやメタノールの蒸気ガスやメタン、エタン等の炭化水素ガスを混合する必要がある。

【0012】上記固体誘電体としては、PTFE、FEP、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックや、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、チタン酸系の強誘電体等のセラミックスが挙げられる。形状はシート状でもフィルム状でも構わないが、厚みは、厚すぎると放電しにくくなり、薄すぎると高電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が生じてしまうため、1～5mmの厚みが好ましい。固体誘電体は少なくとも一方の金属電極の全面に設置する必要がある。

【0013】上記金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜を、基材上に設ける方法としては、スパッタリング法が使用される。上記スパッタリング法による複合膜形成の方法としては、①フッ素系樹脂のターゲットと金属酸化物のターゲットを各々独立した投入電力で同時にスパッタリングを行う多元同時スパッタリング法；②金属酸化物をフッ素系樹脂で部分的に被覆した複合ターゲットを用いてスパッタリングを行う一元スパッタリング法などが挙げられるが、一元スパッタリング法では、フッ素系樹脂のスパッタリングが選択的に起こって複合膜の組成制御が難しくなるので、多元同時スパッタリング法の方が好ましい。

【0014】上記複合膜をフッ素化する方法としては、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配設された対向する金属電極間に該複合膜を配置し、フッ素系ガス0.1～10体積%と残部が不活性ガスとからなる混合ガスの大気圧近傍の圧力下で、少なくとも一方の電極に高電圧を印加し発生した混合ガスのグロー放電プラズマを該複合膜に接触させて、複合膜表面をフッ素化する。

【0015】上記フッ素化する際に用いられる混合ガスは、フッ素系ガスの濃度が10体積%を超えると、高電圧を印加してもグロー放電プラズマが発生しないため、また、フッ素系ガスの濃度が0.1体積%未満になると、表面フッ素化による親水性向上効果が得られないため、フッ素系ガスの濃度は0.1～10体積%に限定される。フッ素系ガスの濃度としては、フッ素系ガスの消費量が少なく、表面のフッ素化による親水性向上効果が十分得られる0.3～5体積%が好ましい。

【0016】上記フッ素化する際の混合ガスのガス圧力は、大気圧近傍の圧力にされる。大気圧近傍の圧力とは、100～800Torrのことであり、圧力調整が容易で装置が簡便になる700～780Torrが特に好ましい。

【0017】上記フッ素化する際の混合ガスの流量としては、後述するプラズマ処理装置の処理室のガス圧が大気圧近傍の圧力になるような流量であれば特に限定されない。

【0018】プラズマは、電極に高電圧を印加すること

により発生するが、印加電圧が低すぎるとプラズマ密度やセルフバイアスが小さくなるため、処理に時間がかかり非効率的であり、高すぎるとアーク放電に移行する挙動を示すので印加電圧5～40kV/cm程度になるよう電圧印加するのが好ましい。

【0019】上記複合膜を、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配設された対向する金属電極間に配置し、上記印加電圧、ガス圧力及びガス流量条件により発生させた混合ガスのプラズマで数秒間～数分間処理することにより、複合膜表面をフッ素化することができる。

【0020】以下、多元同時スパッタリング法により、基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の複合膜を積層する方法について詳細に説明する。

#### (1) 多元同時スパッタリング法

図1は、多元同時スパッタリング法に用いるスパッタリング装置の一例を示す模式図である。図中1は真空槽を示し、真空槽1は油回転ポンプとクライオポンプとを組み合わせた排気装置（図示せず）により、所定の圧力（具体的には、 $1 \times 10^{-5}$ Torr以下）に保たれる。上記真空槽1内の下部には2個のターゲットA及びBが設けられており、そのうちの一方が金属酸化物であり、もう一方がフッ素系樹脂である。

【0021】ターゲットA及びBは、それぞれ別々のマッチングボックス2、高周波電源3に接続されており、A、Bはそれぞれ異なる高周波電源でスパッタリングすることができる。また、ターゲットBについては、直流電源4への切替えが可能であり、直流電源4によるスパッタリングも行うことができる。また、上記スパッタリング装置は、二つのターゲットA及びBへの投入電力を個別に制御することにより、基材上へ積層する複合膜の組成を制御することができる。

【0022】上記真空槽1内の上部の、ターゲットA及びBと対向する位置に、複合膜を設ける基材C（例えばガラス板）を取り付けるための基材ホルダー5が配置されている。この基材ホルダー5はモーター6によって、一定の回転速度で回転可能となされている。また、基材ホルダー5と、ターゲットA及びBの間にはシャッター7が設けられている。

【0023】実際にスパッタリングを行うには、まず、ターゲットAにフッ素系樹脂（例えばPTFE）を、ターゲットBに金属酸化物（例えば $\text{SiO}_2$ ）をそれぞれ取り付け、さらに基材ホルダー5に基材C（例えばガラス板）を取り付けた後、モーター6によって10～100rpmの回転速度で回転させる。尚、この時点ではシャッター7は閉じたままの状態にしておく。

【0024】次に、排気装置（図示せず）によって、真空槽1内を $1 \times 10^{-5}$ Torr以下に排気した後、ガス導入バルブ8を開くことによって、アルゴンガス等の不活性ガスを真空槽1内に導入する。真空槽1内の圧力は不活性ガスの導入量をマスフローコントローラー9に

より調節することによって制御し、成膜時の真空槽1内圧力は $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  Torrの範囲が好ましい。その理由は、真空槽1内圧力がこの範囲をはずれると放電が不安定となるために、連続的な成膜が困難となるからである。

【0025】続いて、ターゲットA及びBに、それぞれ独立した電源により高周波電力（Bに導電材料を用いる場合は高周波電力及び直流電力）を投入して放電を行わせ、ターゲットA及びBへの投入電力を各々所定の電力値に設定した後、シャッター7を開け、各ターゲットA、Bをスパッタリングすることにより、基材C上への成膜を行う。

【0026】成膜開始後、各ターゲットA、Bへの投入電力をそれぞれ一定に保つことにより、基材C上に金属酸化物とフッ素系樹脂の割合が膜厚方向に一定した複合膜が形成される。各ターゲットへの投入電力を制御することにより、フッ素系樹脂と金属酸化物の成膜速度を制御し、複合膜中のフッ素系樹脂及び金属酸化物の含有量を制御することができる。従って、各ターゲットA、Bへの投入電力については、用途に応じて、撹水性及び耐擦傷性のいずれを重視するかにより、適宜決定すればよい。即ち、撹水性をより重視する場合は、フッ素系樹脂ターゲットへの投入電力を金属酸化物ターゲットより高めればよい。

【0027】上記複合膜の膜厚は、100 Å以上であれば十分な撹水性を発揮し、耐擦傷性については基材がガラス等の比較的硬い材料の場合は、100 Å以上あれば十分な性能を発揮する。しかし、基材がプラスチックなどの比較的硬度の低い材料の場合は、耐擦傷性は基材の影響を受け易く、その影響を受けないためには膜厚1000 Å以上の複合膜を設けるか、基材上に1～3 μmのハードコート層を設けた後、膜厚100 Å以上の複合膜を設けるのが好ましい。

【0028】次に、複合ターゲットを用いる一元スパッタリング法により、基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の複合膜を形成する方法について詳細に説明する。

#### (2) 一元スパッタリング法

図2は、上記複合膜を形成する方法で使用される一元スパッタリング装置の一例を示す模式図である。図2中、10は真空槽を示し、該真空槽10はロータリーポンプと油拡散ポンプ（いずれも図示しない）とを組み合わせた排気装置により適宜真空（ $1 \times 10^{-5}$  Torr以下）に排気し、排気後はガス導入バルブ15の開閉操作によって、スパッターガスであるアルゴンガスなどの不活性ガスを導入する。

【0029】上記真空槽10の上部には、基材Cを吊り下げ状態に支持する基材ホルダー13が設置されている。また、真空槽10の下部の、前記基材ホルダー13と対向する位置に、マッチングボックス11を介して高周波電源12に接続された複合ターゲット20が配置さ

れている。複合ターゲット20としては、その表面にフッ素系樹脂と金属酸化物の両成分が含まれていればよく、例えば、金属酸化物がフッ素系樹脂により部分的に被覆されたターゲットが使用される。

【0030】図3は上記複合ターゲット20の側面図を示し、図4は複合ターゲット20の平面図を示す。この複合ターゲット20は、金属酸化物（例えば、 $\text{SiO}_2$ ）の円板20aの上に、フッ素系樹脂（例えば、PTFE）の扇状片20bを放射状に設けたものであり、扇状片20bの面積を変えることにより、被覆率を調節することができる。

【0031】なお、上記複合ターゲット20と、前記基材ホルダー13との間には、シャッター14が設けられている。

【0032】実際にスパッタリングを行うには、まず、前記真空槽10内を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気した後、真空槽10内へスパッターガスとしてアルゴンガスなどの不活性ガスを導入しながら、前記複合ターゲット20に高周波電圧を印加し放電を行わせると、複合ターゲット20表面から飛び出した原子及び分子は、対向する前記基材ホルダー13側の基材Cに付着し、その表面に金属酸化物とフッ素系樹脂の複合された薄膜が形成される。

【0033】成膜時のガス圧は、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  Torrの範囲が好ましい。ガス圧がこの範囲を超えると、放電が不安定になって連続的な成膜が困難となるからである。

【0034】上記複合膜中のフッ素系樹脂と金属酸化物の含有量は、複合ターゲット20の金属酸化物を被覆するフッ素系樹脂の被覆率によって変化するので、被覆率については、用途に応じて撹水性と耐擦傷性のいずれをより重視するかによって適宜決定される。即ち、撹水性を重視する場合は、フッ素系樹脂の被覆率を高めればよい。

【0035】上記複合膜の膜厚は、100 Å以上あれば十分な撹水性を示し、耐擦傷性については基材がガラス等の比較的硬い材料の場合は、100 Å以上あれば十分な性能を発揮する。しかし、基材がプラスチックなどの比較的硬度の低い材料の場合は、耐擦傷性は基材の影響を受け易く、その影響を受けないためには膜厚1000 Å以上の複合膜を設けるか、基材上に1～3 μmのハードコート層を設けた後、膜厚100 Å以上の複合膜を設けるのが好ましい。

【0036】次に、上記で得られた複合膜をフッ素化する方法について説明する。図5は、上記で得られた複合膜をフッ素化するのに用いられる大気圧プラズマ処理装置の一例を示す模式図である。本装置は、電源30、処理容器31、対向する金属電極33、34の間のプラズマ処理部32から構成されている。電源30は10～30 kHzの周波数が印加可能とされている。プラズマ

は、電極に高電圧を印加することにより発生するが、印加電圧は、前述のように5~40kV/cm程度になるよう電圧印加するのが好ましい。

【0037】処理容器31は、油回転真空ポンプからなる排気装置(図示せず)によって排気可能とされている。処理容器31は、パイレックスガラス製であるが、電極との絶縁がとれていれば金属製でも構わない。グロー放電プラズマによるプラズマ処理部32は平行平板型の対向する金属電極33、34の間の空間である。電極配置構造としては、平行平板型以外にも、同軸円筒型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对平板型でも複数の細線からなる場合でも構わない。

【0038】対向する金属電極33、34は少なくとも一方の対向面に固体誘電体35が配設されている。図5においては、下方の金属電極34上に固体誘電体35が配設されている。固体誘電体35は、前述のように、金属電極34の全面を覆うように配設されている。固体誘電体35の材質は、フッ素系ガスのプラズマとの反応性を考慮して選択されるのが好ましい。また、複合膜を形成する基材に金属等の導電性の基材を用いる場合には、アーク放電防止のために、必ず両電極33、34の両方に固体誘電体35を配設する必要がある。

【0039】図5においては、上方の金属電極33は、ガスを均一に供給し均一な処理面を得るために多孔性の電極とされている。しかし、処理容器31中でガスを攪拌する方法やガスを高速にブローする等の方法で、プラズマ処理部32中にガスを均一に供給可能ならば、無孔の電極を用いても構わない。

【0040】対向する金属電極33、34間の距離は、ガス流量や印加電圧の大きさ、また、処理する基材の厚みによって適宜決定されるが、長すぎると対向する金属電極間のガスの均一性が損なわれ、また未使用のガスが多くなるため0.1~2cmが好ましい。

【0041】複合膜が形成された基材Dは、電極に配設された固体誘電体上または両電極の間の空間に取り付けられる。図5においては、下方の金属電極34上に配設された固体誘電体35の上に基材Dが取り付けられている。

【0042】フッ素系ガスおよび不活性ガスは、それぞれマスフローコントローラー(図示せず)で流量制御されプラズマ処理部32に導入される。フッ素系ガスは、ガス導入管37を通り多孔性の金属電極33から供給され、不活性ガスはガス導入管36から供給される。ガス導入管36の処理容器31内の先端部は、図5に示したように、多数の穴の開いたリング状とし、その穴からガスが処理容器31内に供給される方が、不活性ガスとフッ素系ガスが均一に混合され易いので好ましい。また、フッ素系ガスと不活性ガスは混合して多孔性の金属電極33またはガス導入管36から導入しても構わないが、均一にフッ素化するには、フッ素系ガスのみをガス導入

管37を通し多孔性の金属電極33から導入するのが好ましい。なお、未使用のガスはガス出口38から排出される。

【0043】また、フッ素化処理時間は前述のように、数秒~数分で行われるが、通常、5秒程度でフッ素化されておりさらに時間を延ばしても撥水性の顕著な向上は確認されず、短時間の処理で十分である。

【0044】本装置によって実際にフッ素化するには、上記のように、複合膜が形成された基材Dを処理容器31内に配置した後、処理容器31内を1 Torr程度まで排気し、次いで、フッ素系ガスをマスフローコントローラーで流量を調節しながら、ガス導入管37を通し多孔性の金属電極33からプラズマ処理部32へ導入し、同時に不活性ガスをマスフローコントローラーで流量を調節しながら、ガス導入管36からプラズマ処理部32へ導入して、処理容器31内のガスがフッ素系ガス0.1~10体積%と残部が不活性ガスとの混合ガスとなるようにし、かつ混合ガスのガス圧が大気圧近傍となるように調節する。次いで、処理容器31内のガス圧が安定した時点で、金属電極33に高電圧を印加し発生した混合ガスのグロー放電プラズマを複合膜が形成された基材Dに数秒間~数分間接触させることにより、複合膜が形成された基材D上の複合膜をフッ素化し、撥水性と耐擦傷性に優れた積層体を得る。

【0045】また、フッ素化に際して、複合膜が形成された基材Dを加熱しておいてもよい。基材Dの加熱は、例えば、処理容器31内の側壁に設けられた発熱体39からの輻射加熱により行うことができる。

【0046】以下に、本発明2について説明する。本発明2の積層体の製造方法は、金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜をスバツタリング法により基材上に設けた後、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配設された対向する金属電極間に該複合膜を配置し、該複合膜を50~400℃に加熱しながら、フッ素系ガス0.1~10体積%と残部が不活性ガスとからなる混合ガスの大気圧近傍の圧力下で、少なくとも一方の電極に高電圧を印加し発生した混合ガスのグロー放電プラズマを該複合膜に接触させて、複合膜表面をフッ素化する。

【0047】上記金属酸化物は、フッ化物の沸点又は昇華温度が50℃以上である金属の金属酸化物であり、このような金属酸化物としては、例えば、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $NiO$ 、 $ZnO$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $CdO$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $BaO$ 、 $HfO_2$ 、 $PbO$ 、 $Bi_2O_3$ 等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。これらの中で、特に $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ が好ましい。

【0048】また、Si、W及びMoのフッ化物の沸点又は昇華温度は50℃未満であり、これらの金属の金属酸化物は使用できない。

11

ターゲットとしてArガスをマスフローコントローラー9を用いて真空槽1内に45SCCM導入し、真空槽1内圧力を $5 \times 10^{-3}$ Torrとした。

【0066】次いで、基材ホルダー5をモーター6によって回転速度20rpmで回転させながら、ターゲットA及びBに高周波電力を投入しシャッター7を開けることにより成膜を開始した。成膜時の各ターゲットに投入される高周波電力及び成膜時間は、表1に示した条件で行い、スライドガラス上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を形成した。尚、高周波電源の発振周波数は13.56MHzである。

【0067】次に、上記方法でスライドガラス上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜が形成された基材Dを、図5に示した大気圧プラズマ表面処理装置により表面フッ素化を行った。用いる大気圧プラズマ表面処理装置は直径80mmの金属電極33、34が対向しており、上部の金属電極33と下部の金属電極34の間隔（金属電極間距離）が10mmとなるように配置されている。また、下部の金属電極34上には、直径120mm×厚み2mmのチタン酸バリウム（比誘電率、約15000）よりなる固体誘電体35が下部の金属電極34の全面を被覆するように配設されている。上記の複合膜が形成された基材Dを、この固体誘電体35上に、複合膜表面が上部の金属電極23を向くように取り付けた。

【0068】この後、処理容器31内を1Torrまで油回転真空ポンプにより排気した。ついで、4フッ化炭素（CF<sub>4</sub>）ガスをガス導入管37を通して多孔電極構造を持つ上部の金属電極33から、Heガスをガス導入管36からそれぞれ表1に示したガス流量でマスフローコントローラーにより調節しながら、処理容器31内に導入し、760Torrの大気圧とした。その後、電源30から周波数15kHzの高周波を、表1に示した電力（印加電圧、印加電流）で、上部の金属電極33に印

12

加し、処理容器31内に導入されたフッ素系ガスと不活性ガスとの混合ガスの大気圧グロー放電を形成し、発生したプラズマを複合膜の表面に接触させてその表面を処理した。上記放電形成後、20秒間複合膜Dの表面を処理した後、高周波の印加を中止し、撥水性と耐擦傷性の優れた被膜が積層された積層体を得た。

【0069】（実施例8）図2に示した一元スパッタリング装置（日本真空技術社製「SH-100」）の基材ホルダー13に、実施例1で使用したものと同様な基材Cを取り付けた。一方、ターゲットには、図3及び図4に示したように、SiO<sub>2</sub>ターゲット20aをPTFEシート20b（淀川化成社製、厚さ2mm）で部分的に被覆した複合ターゲット20を用いた。尚、複合ターゲット20の被覆率は70%とした。

【0070】この後、真空槽10内を $1 \times 10^{-5}$ Torr以下に真空排気した後、ガス導入バルブ15を開きスパッターガスとしてArガスをマスフローコントローラー16を用いて真空槽10内に10SCCM導入し、真空槽10内の圧力を $6 \times 10^{-3}$ Torrとした。次いで、複合ターゲット20に表1に示した条件で高周波電力を投入することにより、SiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を基材C上に形成した。尚、高周波電源の発振周波数は13.56MHzである。

【0071】次に、上記方法でスライドガラス上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜が形成された基材Dを、実施例1と同様の大気圧プラズマ表面処理装置により、CF<sub>4</sub>ガスとHeガスの流量を表1に示したように変えたことの他は、実施例1と同様にして表面フッ素化を行ない、撥水性と耐擦傷性の優れた被膜が積層された積層体を得た。

【0072】

【表1】



【0049】上記フッ素系樹脂としては、本発明で用いられるものと同一のフッ素系樹脂が好適に使用される。

【0050】上記フッ素系ガスとしては、本発明で用いられるものと同一のフッ素系ガスが好適に使用される。

【0051】上記不活性ガスとしては、本発明で用いられるものと同一の不活性ガスが好適に使用される。

【0052】上記基材としては、本発明で用いられるものと同一の基材が好適に使用される。

【0053】上記基材には、本発明で使用されるものと同様な多元同時スパッタリング法又は複合ターゲットを用いる一元スパッタリング法により、金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜が形成される。

【0054】本発明2の製造方法における、複合膜の表面をフッ素化する方法は、フッ素化に際して複合膜を50～400℃に加熱しながら行うことの他は、本発明の方法と同様である。上記複合膜の加熱温度は、低くなると、複合膜の安定化が不十分となるため撥水性が発現せず、大気中に放置すると容易に白濁して透明性が失われたり、水との接触によって複合膜にクラックが発生し、高くなると、フッ素系樹脂の熔融分解温度に近づくため、複合膜中のフッ素系樹脂成分に熱分解が生じ撥水性が低下するので、50℃～400℃に限定され、好ましくは100℃～200℃である。

【0055】特に、基材がプラスチック等の低融点材料の場合は、その材料の耐熱温度に応じて、50℃～400℃の範囲で温度を設定すればよい。

【0056】上記複合膜の加熱は、大気中または真空中のいずれで行ってもよく、加熱方法としては、例えば発熱体からの輻射加熱、伝導加熱、対流加熱等が挙げられ、実際には、フッ素化処理を行う処理容器内に設けられた発熱体からの輻射加熱によって加熱する方法；複合膜を取り付けた電極を加熱する伝導加熱によって加熱する方法等が採用される。

【0057】本発明2の製造方法においては、上記温度に加熱された状態の複合膜に、本発明と同様にして、グロー放電プラズマを接触させることにより、フッ素化処理を行う。

【0058】上記プラズマ処理装置としては、基材Dを加熱するための装置が必ず設けられている他は、本発明で用いられるものと同様な処理装置が好適に使用される。具体的なプラズマ処理装置の例としては、例えば、図5に示したように、処理容器31内の側壁に発熱体39が設けられているプラズマ処理装置が挙げられる。

【0059】なお、上記複合膜はプラズマ処理中のみならず、プラズマ処理に先だって予備加熱されてもよく、更にプラズマ処理後も引き続いて加熱されてもよい。加熱処理の時間は、プラズマ処理前の予備加熱からプラズマ処理後の加熱を含めて、全体として60分以上であることが好ましい。しかし、加熱時間をあまり長くしても、撥水性と耐擦傷性が飽和状態となってそれ以上の性

能向上が得られないので、24時間以下が好ましい。

【0060】上記加熱処理の加熱方法としては、発熱体からの輻射加熱、伝導加熱、対流加熱等で所定の温度、時間の加熱できるものであれば特に限定されない。加熱処理装置としては、実験等に用いられる一般的な恒温器、乾燥機が使用可能である。

【0061】

【作用】従来のスパッタリング法では、フッ素系樹脂のスパッタ粒子と金属酸化物のスパッタ粒子との間の反応によって、得られる複合膜は大量のフッ素原子が脱離したのとなり、フッ素系樹脂成分の含有量が少ないので、十分な撥水性が得られないものと考えられる。

【0062】これに対して、本発明の製造方法では、スパッタリング法により得られた金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜を、大気圧近傍の圧力下で発生する混合ガスのグロー放電プラズマと接触させることにより、複合膜表面のフッ素系樹脂成分中のフッ素原子密度の低いカーボンをフッ素化してC-F結合を形成させ、フッ素含有量を増加させるので、上記フッ素系樹脂と金属酸化物のスパッタ粒子同士の反応により脱離したフッ素成分を補うことができ、優れた耐擦傷性を維持した状態で、撥水性を向上させることができるものと考えられる。

【0063】本発明2の製造方法は、金属酸化物として、その金属のフッ化物の沸点または昇華温度が50℃以上である金属酸化物を用いて、スパッタリング法によりフッ素系樹脂と金属酸化物の複合膜を形成することにより、フッ素系樹脂と金属酸化物のスパッタ粒子同士の反応によるフッ素原子と金属原子の欠損を防止可能であるが、フッ素原子については若干の欠損が生じるものと考えられる。

【0064】上記の複合膜を、大気圧近傍の圧力下で発生する混合ガスのグロー放電プラズマと接触させることにより、フッ素原子の欠損をなくし、撥水性を向上させることができる。また、上記複合膜の加熱処理により、水分に対する安定性の向上がはかれ、更に混合ガスの大気圧近傍の圧力下で発生するグロー放電プラズマで処理することによって、複合膜の安定化とフッ素原子と結合が切れた炭素原子のフッ素化を同時に進行させることができ、優れた耐擦傷性を維持した状態で、撥水性を向上させることができるものと考えられる。

【0065】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例1～7) 図1に示した多元同時スパッタリング装置(芝浦製作所製「CFS-8EP-55」)を使用して、基材ホルダー5に、基材Cとしてスライドガラス(マツナミ社製「S1111」、サイズ80mm×30mm×1mm)を取り付けた。一方、ターゲットAにはPTFE(淀川化成社製)、ターゲットBにはSiO<sub>2</sub>をそれぞれ使用した。この後、真空槽1内を1×10<sup>-5</sup>Torr以下に真空排気した後、ガス導入バルブ8を開きスパッ

		成膜条件			プラズマ処理条件			
		ターゲット	高周波電力 (W)	成膜時間 (分)	ガス流量 (SCCM)		印加電圧 (kV/cm)	印加電流 (mA)
					CF <sub>4</sub>	He		
実施例	1	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 400	30	2	998	5.5	31
	2	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 400	30	10	990	5.5	31
	3	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 400	30	50	950	5.5	31
	4	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 200	60	10	990	5.5	31
	5	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 200	60	10	990	15.0	42
	6	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 200	60	10	990	23.1	54
	7	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 600	50	10	990	5.5	31
	8	複合 (70)	150	50	10	990	5.5	31

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)

【0073】(比較例1~3) 成膜条件(ターゲット、高周波電力、成膜時間)を表2に示したように変えたこと以外は、実施例1と同様にして、基材C上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を形成した後、この複合膜のプラズマ処理を全く行わなかった。

【0074】(比較例4) 成膜時間を表2に示したように変えたこと以外は、実施例8と同様にして、基材C上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を形成した後、この複合\*

\* 膜のプラズマ処理を全く行わなかった。

【0075】(比較例5) 実施例1と同様にして、基材C上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を形成した後、表2に示したガス流量でプラズマ処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、基材C上に撥水性と耐擦傷性の被膜が積層された積層体を得た。

【0076】

【表2】

		成 膜 条 件			プ ラ ズ マ 処 理 条 件			
		ターゲッ ト	高周波 電力 (W)	成膜 時間 (分)	ガ ス 流 量 (SCCM)		印加 電圧 (kV/ cm)	印加 電流 (mA)
					CF <sub>4</sub>	He		
比 較 例	1	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 400	30	プラズマ処理なし			
	2	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 200	60	プラズマ処理なし			
	3	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 600	20	プラズマ処理なし			
	4	複合 (70)	150	20	プラズマ処理なし			
	5	PTFE SiO <sub>2</sub>	100 400	30	0.5	999	5.5	31

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)

【0077】〔複合膜の性能評価〕上記実施例1~8及び比較例1~5で得られた撥水性と耐擦傷性を有する被膜及び複合膜につき、下記の性能評価を行いその結果を表3に示した。

(a) 膜厚測定

基材の一部をマスキングして複合膜を形成し、マスキング※50

※グロと複合膜形成部の段差を表面形状測定器(スローン社製「Dektak3030」)により測定して、被膜及び複合膜(以下両者を含めて「膜」という)の厚さを求めた。

【0078】(b) 撥水性試験

蒸留水に対する膜の接触角を、接触角計(協和界面科学

		成 膜 条 件			予備加熱	プラズマ処理条件		
		ターゲット	高周波電力 (W)	成膜時間 (分)		ガス 流 量 (SCCM)		基板加熱 (°C)
						CF <sub>4</sub>	He	
実 施 例	9	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>250</u>	60	有り	2	998	150
	10	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>250</u>	60	有り	10	990	150
	11	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>250</u>	60	有り	50	950	150
	12	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	有り	10	990	60
	13	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	有り	10	990	150
	14	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	有り	10	990	360
	15	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>800</u>	30	有り	25	975	100
	16	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>800</u>	30	無し	25	975	100
	17	<u>PTFE</u> <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>100</u> <u>500</u>	30	無し	2	998	150
	18	<u>PTFE</u> <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>100</u> <u>500</u>	30	無し	10	990	150
19	<u>PTFE</u> <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>100</u> <u>500</u>	30	無し	50	950	150	
20	複合 (70)	150	30	有り	50	950	150	

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)

【0092】(比較例6~8) 基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を表5に示した成膜条件で、実施例9と同様にして形成した後、この複合膜の予備加熱処理及びプラズマ処理を全く行わなかった。

【0093】(比較例9) 基材C上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPTFEの複合膜を表5に示した成膜条件で、実施例17と同様にして形成した後、この複合膜の予備加熱処理及びプラズマ処理を全く行わなかった。

【0094】(比較例10) 基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を実施例20と同様にして形成した後、この複合膜の予備加熱処理及びプラズマ処理を全く行わなかった。

【0095】(比較例11~13) 基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を表5に示した成膜条件で、実施例9と同様にして形成した後、この複合膜に対して乾燥機(東洋製作所製「定温乾燥機FS-33」)により、150℃、90分間の予備加熱処理のみを行い、プラズマ処理を全く行わなかった。

【0096】(比較例14) 基材C上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPTFEの複合膜を実施例17と同様にして形成した後、この複合膜に対して乾燥機(東洋製作所製「定温乾燥機FS-33」)により、150℃、90分間の予備加熱\*50

\*処理のみを行い、プラズマ処理を全く行わなかった。

30 【0097】(比較例15) 基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を実施例20と同様にして形成した後、この複合膜に対して乾燥機(東洋製作所製「定温乾燥機FS-33」)により、150℃、90分間の予備加熱処理のみを行い、プラズマ処理を全く行わなかった。

【0098】(比較例16~18) 基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を表5に示した成膜条件で、実施例9と同様にして形成した後、150℃、90分間の予備加熱処理を全く行わずに、表5に示したプラズマ処理条件としたことの他は、実施例9と同様にして、基材C上に撥水性と耐擦傷性を有する被膜が積層された積層体を得た。

【0099】(比較例19) 基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を実施例15と同様にして形成した後、150℃、90分間の予備加熱処理を行い、表5に示したプラズマ処理条件としたことの他は、実施例9と同様にして、基材C上に撥水性と耐擦傷性を有する被膜が積層された積層体を得た。

【0100】

【表5】

社製「CA-A型」)により液滴法で測定した。

#### 【0079】(c)耐擦傷性試験

#0000のスチールワールを膜表面にある圧力で押し当てた状態で、膜を20往復させた後、膜の表面状態を目視観察し、膜表面に傷が付かない時の最大圧力をもって耐擦傷(ハードコート)性の指標とした。

#### 【0080】(d)膜質評価

ESCAによる膜の組成分析により、次式から(F/C)の比率を求めて膜質の指標とした。(F/C)=[フッ素元素の含有量(原子%)/炭素元素の含有量(原子%)]

#### 【0081】

【表3】

		膜 厚 (Å)	撥水性 (度)	耐擦傷性 (g/cm)	膜質評価
実 施 例	1	2000	96	180	1.5
	2	2000	104	180	1.8
	3	2000	118	180	2.0
	4	2000	104	150	1.8
	5	2000	118	150	2.0
	6	2000	110	150	1.8
	7	2000	82	300	1.7
	8	2000	110	110	1.8
比 較 例	1	2000	76	180	0.6
	2	2000	90	150	0.8
	3	2000	58	300	0.6
	4	2000	93	110	0.5
	5	2000	78	180	0.6

【0082】(実施例9~15)ターゲットBとしてZrO<sub>2</sub>を使用し、表4に示した成膜条件により成膜したこと以外は、実施例1と同様にして、基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を形成した。次いで、複合膜を有する基材Dを乾燥機(東洋製作所製「定温乾燥機FS-33」)により150℃、90分間予備加熱処理した。

【0083】次に、上記方法でスライドガラス上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜が形成された基材Dを、図5に示した大気圧プラズマ表面処理装置により表面フッ素化を行った。用いる大気圧プラズマ表面処理装置は実施例1で使用したものと同様である。上記の複合膜が形成された基材Dを、固体誘電体35上に、複合膜表面が上部の金属電極23を向くように取り付けた。

【0084】この後、処理容器31内を1Torrまで油回転真空ポンプにより排気し、次に処理容器31内の側壁に設けられた基材加熱用の発熱体39に電力を供給し、発熱体39からの輻射加熱によって複合膜Dを表4に示した温度まで加熱した。

【0085】複合膜の温度が安定した時点で、4フッ化炭素(CF<sub>4</sub>)ガスをガス導入管37を通して多孔電極構造を持つ上部の金属電極33から、Heガスをガス導入管36からそれぞれ表4に示したガス流量でマスフローコントローラーにより調節しながら、処理容器31内に導入し、760Torrの大気圧とした。その後、電源30から周波数15kHzの高周波を、印加電圧5.5kV/cm、印加電流31mAで、上部の金属電極33に印加し、処理容器31内に導入されたフッ素系ガスと不活性ガスとの混合ガスの大気圧グロー放電を形成し、発生したプラズマを複合膜の表面に接触させてその表面を処理した。上記放電形成後、20秒間複合膜Dの表面を処理した後、高周波の印加を中止した。

【0086】尚、プラズマ処理後も継続して複合膜が形成された基材Dの加熱を行い、複合膜の温度が一定した時点から60分間で加熱を中止し、基材C上に撥水性と耐擦傷性を有する被膜が積層された積層体を得た。

【0087】(実施例16)乾燥機(東洋製作所製「定温乾燥機FS-33」)による基材Dの熱処理を全く行わずに、プラズマ処理を行ったこと以外は、実施例15と同様にして、基材C上に撥水性と耐擦傷性を有する被膜が積層された積層体を得た。

【0088】(実施例17~19)ターゲットBとしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用し、表4に示した成膜条件により成膜したこと以外は、実施例9と同様にして、基材C上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPTFEの複合膜を形成した。上記の複合膜が形成された基材Dを、プラズマ処理前に予備加熱をしなかったこと及びガス流量を表4に示したように変えたこと以外は、実施例9と同様にプラズマ処理して、基材C上に撥水性と耐擦傷性を有する被膜が積層された積層体を得た。

【0089】(実施例20)図2に示した一元スパッタリング装置の基材ホルダー13に実施例1と同様の基材Cを取り付けた後、真空槽10内を1×10<sup>-5</sup>Torr以下に真空排気し、次いで、ガス導入バルブ15を開きスパッタガスとしてArガスをマスフローコントローラー16で調節して10SCCM導入し、槽内圧力を6×10<sup>-3</sup>Torrとした。さらに、ZrO<sub>2</sub>ターゲットをPTFEシートで部分的に被覆した複合ターゲットを使用し、表4に示した成膜条件で基材C上にZrO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を設けた。

【0090】上記複合膜が形成された基材Dを、乾燥機(東洋製作所製「定温乾燥機FS-33」)により、150℃、90分間の予備加熱処理を行った後、実施例1と同様にして大気圧プラズマ処理を行い、基材C上に撥水性と耐擦傷性を有する被膜が積層された積層体を得た。

#### 【0091】

【表4】

		成 膜 条 件			予備加熱	プラズマ処理条件		
		ターゲット	高周波電力 (W)	成膜時間 (分)		ガ ス 流 量 (SCCM)		基板加熱 (°C)
						CF <sub>4</sub>	He	
比較例	6	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>250</u>	60	無し	プラズマ処理なし		
	7	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	無し	プラズマ処理なし		
	8	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>800</u>	30	無し	プラズマ処理なし		
	9	<u>PTFE</u> <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>100</u> <u>500</u>	30	無し	プラズマ処理なし		
	10	複合 (70)	150	30	無し	プラズマ処理なし		
	11	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>250</u>	60	有り	プラズマ処理なし		
	12	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	有り	プラズマ処理なし		
	13	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>800</u>	30	有り	プラズマ処理なし		
	14	<u>PTFE</u> <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>100</u> <u>500</u>	30	有り	プラズマ処理なし		
	15	複合 (70)	150	30	有り	プラズマ処理なし		
	16	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	無し	10	990	加熱せず
	17	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	無し	10	990	30
	18	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	45	無し	10	990	450
	19	<u>PTFE</u> <u>ZrO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>800</u>	30	有り	0.5	999	150

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)

【0101】上記実施例9～20及び比較例6～19で得られた膜につき、実施例1と同様な性能評価ならびに下記の膜の安定性試験を追加して行い、その結果を表6及び表7に示した。

(e) 膜の安定性試験

膜を水中浸漬 (室温の蒸留水に10分間) した後、目視\*

\* 観察により、膜の安定性を下記の評価基準で評価した。

<評価基準>

○: 水中浸漬により外観変化が生じなかった。

×: 水中浸漬により膜面にクラックが生じた。

【0102】

【表6】

		膜厚 (Å)	撥水性 (度)	耐擦傷性 (g/cm)	膜質 評価	膜の 安定性
実 施 例	9	2000	104	300	1.7	○
	10	2000	114	300	2.0	○
	11	2000	118	300	2.1	○
	12	2000	98	360	1.7	○
	13	2000	114	360	2.0	○
	14	2000	112	360	2.0	○
	15	2000	98	420	2.0	○
	16	2000	92	380	1.9	○
	17	2000	96	420	1.7	○
	18	2000	112	420	2.0	○
	19	2000	114	420	2.1	○
	20	2000	114	240	1.8	○

【0103】

\* \* 【表7】

		膜厚 (Å)	撥水性 (度)	耐擦傷性 (g/cm)	膜質 評価	膜の 安定性
比 較 例	6	2000	20以下	10以下	1.4	×
	7	2000	20以下	10以下	1.4	×
	8	2000	20以下	10以下	1.4	×
	9	2000	20以下	10以下	1.4	×
	10	2000	20以下	10以下	1.4	×
	11	2000	95	300	1.5	○
	12	2000	86	360	1.4	○
	13	2000	78	410	1.4	○
	14	2000	85	420	1.4	○
	15	2000	92	240	1.3	○
	16	2000	20以下	10以下	1.4	×
	17	2000	38	60	1.4	×
	18	2000	86	360	1.4	○
	19	2000	92	240	1.3	○

【0104】

【発明の効果】本発明の積層体の製造方法は、上述の通りであり、基材上にスパッタリング法により形成された金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜表面を、大気圧近傍の圧力下でフッ素系ガスと不活性ガスとの混合ガスの放電によるプラズマで処理することにより、撥水性と耐擦傷性を兼ね備えた被膜の形成が可能であり、目的に応じて、複合膜中の金属酸化物とフッ素系樹脂の比率を変えることにより撥水性と耐擦傷性を制御することができる。また、得られた複合膜は透明性に優れているので、基材の透明性を維持した積層体を得ることができる。

【0105】従って、本発明の製造方法で得られた撥水※50

※性ハードコート被膜は、レンズ、ミラー、自動車、建築用窓ガラスやその他の透明基材の保護膜として利用でき、さらにフッ素系樹脂を含有することにより可撓性を有するので、農業用フィルムなどの防汚フィルムとして使用可能である。また、本発明の積層体の製造方法は、フッ素化のプロセスを大気圧下で行うことが可能であるため、真空系を必要としない。このため、低圧下で行うプラズマ処理に比較し設備費用が安くなるとともに、真空排気時間が不要となり処理時間が大幅に短縮できる。

【0106】本発明2の積層体の製造方法は、上述の通りであり、基材上にスパッタリング法により形成された金属酸化物とフッ素系樹脂の複合膜表面を50～400

23

24

℃に加熱した状態で、大気圧近傍の圧力下でフッ素系ガスと不活性ガスの混合ガスの放電によるプラズマで処理することにより、撥水性、耐擦傷性及び耐水性を兼ね備えた被膜の形成が可能である。

【0107】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用される多元同時スパッタリング装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明に使用される一元スパッタリング装置の一例を示す模式図である。

【図3】本発明に使用される複合ターゲットを示す側面図である。

【図4】本発明に使用される複合ターゲットを示す平面図である。

【図5】本発明に使用されるプラズマ処理装置の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

A, B ターゲット

C 基材

D 複合膜が形成された基材

1, 10 真空槽

2, 11 マッチングボックス

3, 12 高周波電源

4 直流電源

5, 13 基材ホルダー

6 モーター

7, 14 シャッター

8, 15 ガス導入バルブ

10 9, 16 マスフローコントローラー

20 複合ターゲット

30 電源

31 処理容器

32 プラズマ処理部

33, 34 金属電極

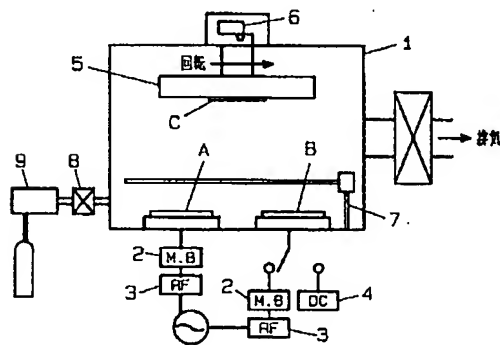
35 固体誘電体

36, 37 ガス導入管

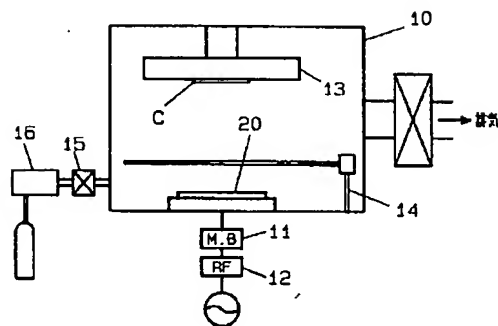
38 ガス出口

39 発熱体

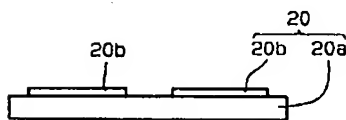
【図1】



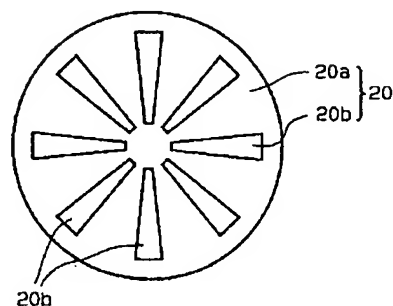
【図2】



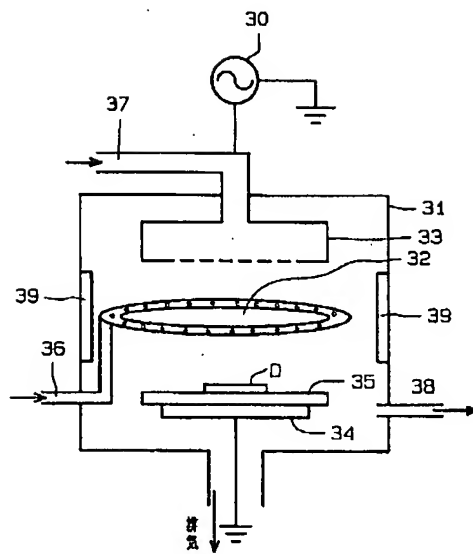
【図3】



【図4】



【図5】





## NOTICES \*

IPPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## Detailed Description of the Invention]

0001]

Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the layered product excellent also in transparency while it is excellent in water repellence and abrasion-proof nature.

0002]

Description of the Prior Art] The method of performing [ as an approach of forming a water-repellent high coat on base materials, such as plastics and glass, ] vacuum deposition and sputtering by making fluorine-containing resin including polytetrafluoroethylene resin (it being called Following PTFE) into target material, for example is indicated (JP,56-8475,A, JP,56-98469,A). However, since a problem was in abrasion-proof nature while fluororesin, such as polytetrafluoroethylene resin, is excellent in water repellence, it was difficult to use it as a coat of abrasion-proof nature rebound ace court).

0003] In order to solve this trouble, the method of preparing the bipolar membrane of fluororesin and a metallic oxide on a plastics base material is indicated (JP,3-153859,A). This approach is SiO<sub>2</sub>. It is the approach of forming the bipolar membrane of the SiO<sub>2</sub>-PTFE system of 500A of thickness on a plastics base material by performing RF sputtering for 10 minutes by RF output 50W using the multicomponent target which covered the target with PTFE selectively.

0004] However, while abrasion-proof nature of bipolar membrane of the above-mentioned SiO<sub>2</sub>-PTFE system improved, water-repellent lowering was remarkable, and it was difficult to give the outstanding water repellence and abrasion-proof nature simultaneously.

0005]

Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned fault, and the object is to offer the manufacture approach of the layered product excellent in transparency while having the outstanding water repellence and abrasion-proof nature.

0006]

Means for Solving the Problem] After the manufacture approach of the layered product of this invention prepares the bipolar membrane of a metallic oxide and fluororesin on a base material by the sputtering method, Under the pressure near the atmospheric pressure of the mixed gas with which this bipolar membrane is arranged between the metal electrodes with which the solid dielectric was arranged by one [ at least ] opposed face, and which counter, and fluorine system gas 0.1 - 10 volume %, and the remainder consist of inert gas The glow discharge plasma of the mixed gas which impressed high tension to one [ at least ] electrode, and occurred is contacted to this bipolar membrane, and a bipolar membrane front face is fluorinated.

0007] As the above-mentioned metallic oxide, SiO<sub>2</sub>, SiO, aluminum 2O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZnO and SnO<sub>2</sub>, In 2O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, etc. are mentioned, these may be used independently and two or more sorts may be used together, for example. In the above-mentioned metallic oxide, it is especially SiO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub>. It is more desirable.

0008] As the above-mentioned fluororesin, although a polytetrafluoroethylene (it is called Following PTFE) and tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (it is called Following FEP), polychlorotrifluoroethylene resin, and tetrafluoroethylene-ethylene copolymer, polyvinyl fluoride, poly vinylidene fluoride, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, etc. are mentioned for example, since water repellence is high, PTFE and FEP are desirable [ water repellence ] especially.

0009] Especially as the above-mentioned base material, without being limited, although glass, plastics, a metal, the ceramics, etc. are mentioned for example, especially the glass or rebound ace court processing plastics that is excellent in transparency and abrasion-proof nature is desirable. Moreover, if set to 2cm or more, since it will be hard coming to generate the plasma, the thickness of a base material has less than 2 desirablecm.

0010] As the above-mentioned fluorine system gas, 4 carbon fluoride ( $\text{CF}_4$ ), 4 fluoride 2 carbon ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ), Carbon fluoride gas, such as 6 carbon etc. fluoride ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ); 2 fluoride [ carbon ] hydrogen ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ ), hydrocarbon fluoride gas [ , such as 3 fluoride / carbon / hydrogen ( $\text{CHF}_3$ ), ] ; -- chlorination fluoride [ carbon ] gas [ , such as 1 chlorination 3 carbon etc. fluoride ( $\text{CClF}_3$ ), ] ; --  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  which 6 sulfur-fluoride gas ( $\text{SF}_6$ ) etc. is mentioned, and do not generate harmful gas, such as HF, in insurance and the plasma It is especially desirable. Moreover, it is also possible to use steams, such as fluorine content resin, such as the aforementioned PTFE and FEP.

0011] As the above-mentioned inert gas, it is rare gas, such as helium, Ne, Ar, and Xe, and  $\text{N}_2$ . Although one sort of gas or two sorts or more are mentioned, since the life of a metastable state is long, especially helium advantageous to exciting fluorine system gas is desirable. To use inert gas other than helium, it is necessary to mix hydrocarbon gas, such as an acetone below 2 volume %, steamy gas of a methanol, and methane, ethane.

0012] As the above-mentioned solid dielectric, ceramics, such as plastics, such as PTFE, FEP, and polyethylene terephthalate, and a ferroelectric of  $\text{SiO}_2$ , aluminum  $2\text{O}_3$ , and a titanate-acid system, is mentioned. Although a configuration may also be the shape of the shape of a sheet, and a film, since it will be hard coming to discharge if too thick, dielectric breakdown will happen at the time of high-tension impression if too thin, and arc discharge arises, the thickness of thickness which is 1-5mm is desirable. It is necessary to install a solid dielectric all over one [ at least ] metal electrode.

0013] The sputtering method is used as an approach of preparing the bipolar membrane of the above-mentioned metallic oxide and fluoro-resin on a base material. As the approach of the bipolar membrane formation by the describing [ above ] sputtering method \*\* The target of fluoro-resin, and the target of a metallic oxide Although the unitary sputtering method the charge power which became independent respectively performs sputtering using the multicomponent target which covered selectively with fluoro-resin the plural simultaneous sputtering method; \*\* metallic oxide which performs sputtering simultaneously etc. is mentioned Since sputtering of fluoro-resin happens selectively and presentation control of bipolar membrane becomes difficult by the unitary sputtering method, the plural simultaneous sputtering method is more desirable.

0014] As an approach of fluorinating the above-mentioned bipolar membrane, this bipolar membrane is arranged between the metal electrodes with which the solid dielectric was arranged by one [ at least ] opposed face and which counter, the glow discharge plasma of the mixed gas which impressed high tension to one [ at least ] electrode, and occurred under the pressure near the atmospheric pressure of the mixed gas with which fluorine system gas 0.1 - 10 volume %, and the remainder consist of inert gas is contacted to this bipolar membrane, and a bipolar membrane front face is fluorinated.

0015] Since the glow discharge plasma will not generate the mixed gas used in case [ above-mentioned ] fluorination is carried out even if it impresses high tension if the concentration of fluorine system gas exceeds 10 volume %, and since if the concentration of fluorine system gas becomes under 0.1 volume %, the water-repellent disposition top effectiveness by surface fluorination will not be acquired, the concentration of fluorine system gas is limited to 0.1 - 10 volume %. As concentration of fluorine system gas, there is little consumption of fluorine system gas and 0.3 from which the water-repellent disposition top effectiveness by surface fluorination is acquired enough - 5 volume % are desirable.

0016] Gas pressure of the mixed gas at the above-mentioned time of carrying out fluorination is made into the pressure near the atmospheric pressure. The pressure near the atmospheric pressure is 100 - 800Torr, pressure regulation is easy and 700 to which equipment becomes simple - especially 780Torr are desirable.

0017] It will not be limited especially if it is the flow rate from which the gas pressure of the processing room of the plasma treatment equipment mentioned later becomes a pressure near the atmospheric pressure as a flow rate of the mixed gas at the above-mentioned time of carrying out fluorination.

0018] Since a plasma consistency and self-bias will become small if applied voltage is too low although it generates by impressing high tension to an electrode, the plasma requires time amount for processing and is inefficient-like, and since it shows the behavior which shifts to arc discharge when it is too high, it is desirable [ the plasma ] to carry out electrical potential-difference impression so that it may become applied voltage 5 - 40 kV/cm extent.

0019] A bipolar membrane front face can be fluorinated by arranging the above-mentioned bipolar membrane between the metal electrodes with which the solid dielectric was arranged by one [ at least ] opposed face and which counter, and processing for [ for / several seconds / - ] several minutes with the plasma of the mixed gas generated according to the above-mentioned applied voltage, gas pressure, and quantity-of-gas-flow conditions.

0020] Hereafter, how to carry out the laminating of the bipolar membrane of a metallic oxide and fluoro-resin on a base material is explained to a detail by the plural simultaneous sputtering method.

1) Plural simultaneous sputtering method drawing 1 is the mimetic diagram showing an example of the sputtering system used for the plural simultaneous sputtering method. One in drawing shows a vacuum tub and the vacuum tub 1 is

maintained at a predetermined pressure (specifically  $1 \times 10^{-5}$  or less Torrs) by the exhauster (not shown) which combined the oil sealed rotary pump and the cryopump. Two targets A and B are formed in the lower part in the above-mentioned vacuum tub 1, one side of them is a metallic oxide, and another side is fluororesin.

0021] SUPARRINGU [ Targets A and B / it connects with the respectively separate matching box 2 and RF generator 3 and / A and B / a different RF generator ], respectively. Moreover, about Target B, the change to DC power supply 4 is possible, and sputtering by DC power supply 4 can also be performed. Moreover, the above-mentioned sputtering system can control the presentation of bipolar membrane which carries out a laminating to up to a base material by controlling the charge power to two targets A and B according to an individual.

0022] The base material holder 5 for attaching the targets A and B of the upper part in the above-mentioned vacuum tub 1 and the base material C (for example, glass plate) which prepares bipolar membrane in the location which counters is stationed. By the motor 6, with a fixed rotational speed, this base material holder 5 is made as it is pivotable. Moreover, the shutter 7 is formed between the base material holder 5 and Targets A and B.

0023] for actually performing sputtering -- first -- Target A is made to rotate a metallic oxide (for example,  $\text{SiO}_2$ ) for fluororesin (for example, PTFE) with the rotational speed of 10 - 100rpm by the motor 6 at Target B, respectively after attaching a base material C (for example, glass plate) in the base material holder 5 further, installation and In addition, at this event, the shutter 7 is changed into the condition [ having closed ].

0024] Next, after exhausting the inside of the vacuum tub 1 to  $1 \times 10^{-5}$  or less Torrs with an exhauster (not shown), inert gas, such as argon gas, is introduced for the gas installation bulb 8 in the vacuum tub 1 by open Lycium chinense. The pressure in the vacuum tub 1 is controlled by adjusting the amount of installation of inert gas with a massflow controller 9, and vacuum tub 1 internal pressure at the time of membrane formation has the desirable range of  $1 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-1}$  Torr. That reason is that continuous membrane formation will become difficult since discharge becomes unstable if vacuum tub 1 internal pressure separates from this range.

0025] Then, membrane formation of a up to [ a base material C ] is performed by opening a shutter 7 in Targets A and B, and carrying out sputtering of each targets A and B to them, after making it discharge by switching on high-frequency power (they being high-frequency power and direct current power when using an electrical conducting material for B) according to the power source which became independent, respectively and setting respectively the charge power to Targets A and B as a predetermined power value.

0026] The bipolar membrane which the rate of a metallic oxide and fluororesin fixed in the direction of thickness is formed on a base material C after membrane formation initiation by keeping constant the charge power to each targets A and B, respectively. By controlling the charge power to each target, the membrane formation rate of fluororesin and a metallic oxide can be controlled, and the fluororesin in bipolar membrane and the content of a metallic oxide can be controlled. Therefore, what is necessary is just to determine suitably by any shall be thought as important between water repellence and abrasion-proof nature about the charge power to each targets A and B according to an application. Namely, what is necessary is just to heighten the charge power to a fluororesin target from a metallic-oxide target, when linking water repellence as important more.

0027] If the thickness of the above-mentioned bipolar membrane is 100A or more, it will demonstrate sufficient water repellence, and if a base material is about abrasion-proof nature 100A or more in the case of comparatively hard ingredients, such as glass, sufficient engine performance will be demonstrated. However, in order to tend to influence a base material of a base material in the case of ingredients with a comparatively low degree of hardness, such as plastics, and not to be influenced [ the ], after abrasion-proof nature prepares the bipolar membrane of 1000A or more of thickness or prepares a 1-3-micrometer rebound ace court layer on a base material, it is desirable [ nature ] to prepare the bipolar membrane of 100A or more of thickness.

0028] Next, how to form the bipolar membrane of a metallic oxide and fluororesin on a base material is explained to a detail by the unitary sputtering method using a multicomponent target.

2) Unitary sputtering method drawing 2 is the mimetic diagram showing an example of the unitary sputtering system used by the approach of forming the above-mentioned bipolar membrane. Ten show a vacuum tub among drawing 2, this vacuum tub 10 is suitably exhausted to a vacuum ( $1 \times 10^{-5}$  or less Torrs) with the exhauster which combined the rotary pump and the oil diffusion pump (neither is illustrated), and after exhaust air introduces inert gas, such as argon gas which is spatter gas, by the switching operation of the gas installation bulb 15.

0029] The base material electrode holder 13 which hangs a base material C and is supported in the condition is installed in the upper part of the above-mentioned vacuum tub 10. Moreover, the multicomponent target 20 connected to RF generator 12 through the matching box 11 in said base material electrode holder 13 of the lower part of the vacuum tub 10 and the location which counters is arranged. As a multicomponent target 20, the target by which the metallic oxide was selectively covered by fluororesin is used that both the components of fluororesin and a metallic oxide should just be

ong is spoiled and intact gas of distance between the metal electrode 33 which counters, and 34 increases, its 0.1-2cm is lesirable.

0041] The base material D with which bipolar membrane was formed is attached in the space between the two electrodes on the solid dielectric arranged by the electrode. In drawing 5 , the base material D is attached on the solid dielectric 35 arranged on the downward metal electrode 34.

0042] Control of flow of fluorine system gas and the inert gas is carried out with a massflow controller (not shown), respectively, and they are introduced into the plasma treatment section 32. The gas installation tubing 37 is supplied to fluorine system gas from the metal electrode 33 of passage porosity, and inert gas is supplied from the gas installation tubing 36. As shown in drawing 5 , since inert gas and fluorine system gas tend to be mixed by homogeneity, the point in the processing container 31 of the gas installation tubing 36 has the desirable direction where it considers as the shape of a ring which many holes opened, and gas is supplied in the processing container 31 from the hole. Moreover, although fluorine system gas and inert gas may be mixed and you may introduce from a porous metal electrode 33 or the porous gas installation tubing 36, in order to fluorinate to homogeneity, it is desirable to introduce the gas installation tubing 37 only for fluorine system gas from the metal electrode 33 of through porosity. In addition, intact gas is discharged from a gas outlet 38.

0043] Moreover, although the fluorination processing time is performed in several seconds - several minutes as mentioned above, even if it is fluorinated in about 5 seconds and usually extends time amount further, water-repellent remarkable improvement is not checked but short-time processing is enough as it.

0044] In order to fluorinate actually with this equipment, after arranging the base material D with which bipolar membrane was formed in the processing container 31 as mentioned above, the inside of the processing container 31 is exhausted to 1Torr extent. Subsequently Introduce the gas installation tubing 37 from the metal electrode 33 of through porosity to the plasma treatment section 32, adjusting a flow rate for fluorine system gas with a massflow controller, and simultaneously inert gas, adjusting a flow rate with a massflow controller It adjusts so that it may introduce from the gas installation tubing 36 to the plasma treatment section 32, and may be made for fluorine system gas 0.1 - 10 volume %, and the remainder to serve as [ the gas in the processing container 31 ] mixed gas with inert gas and the gas pressure of mixed gas may become near the atmospheric pressure. Subsequently, when the gas pressure in the processing container 31 is stabilized, by contacting the glow discharge plasma of the mixed gas which impressed high tension to the metal electrode 33, and occurred for [ for / several seconds / - ] several minutes to the base material D with which bipolar membrane was formed, the bipolar membrane on the base material D with which bipolar membrane was formed is fluorinated, and the layered product excellent in water repellence and abrasion-proof nature is obtained.

0045] Moreover, on the occasion of fluorination, the base material D with which bipolar membrane was formed may be heated. Radiation heating from the heating element 39 prepared in the side attachment wall in the processing container 31 can perform heating of a base material D.

0046] Below, this invention 2 is explained. After the manufacture approach of the layered product of this invention 2 prepares the bipolar membrane of a metallic oxide and fluororesin on a base material by the sputtering method, Arranging this bipolar membrane between the metal electrodes with which the solid dielectric was arranged by one [ at least ] opposed face and which counter, and heating this bipolar membrane at 50-400 degrees C The glow discharge plasma of the mixed gas which fluorine system gas 0.1 - 10 volume %, and the remainder impressed high tension to one [ at least ] electrode, and generated under the pressure near the atmospheric pressure of the mixed gas which consists of inert gas is contacted to this bipolar membrane, and a bipolar membrane front face is fluorinated.

0047] The above-mentioned metallic oxide is a metallic oxide of the metal whose boiling point or sublimation temperature of a fluoride is 50 degrees C or more. As such a metallic oxide For example, ZrO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, and Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, CaO, NiO, ZnO, Ga 2O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, CdO, In 2O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, BaO, HfO<sub>2</sub>, PbO, and Bi<sub>2</sub> O<sub>3</sub> grade is mentioned, these may be used independently and two or more sorts may be used together. In these, especially ZrO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, and MgO are desirable.

0048] Moreover, the boiling point or sublimation temperature of a fluoride of Si, W, and Mo is less than 50 degrees C, and the metallic oxide of these metals cannot be used.

0049] The fluororesin same as the above-mentioned fluororesin as what is used by this invention is used suitably.

0050] The fluorine system gas same as the above-mentioned fluorine system gas as what is used by this invention is used suitably.

0051] The inert gas same as the above-mentioned inert gas as what is used by this invention is used suitably.

0052] The base material same as the above-mentioned base material as what is used by this invention is used suitably.

0053] The bipolar membrane of a metallic oxide and fluororesin is formed in the above-mentioned base material by the same plural simultaneous sputtering method as what is used by this invention, or the unitary sputtering method using a

nulticomponent target.

0054] Everything but performing the approach of fluorinating the front face of bipolar membrane in the manufacture approach of this invention 2, heating bipolar membrane at 50-400 degrees C on the occasion of fluorination is the same as that of the approach of this invention. If it becomes cloudy easily, transparency will be lost or a crack will occur in bipolar membrane by contact in water, if water repellence is not discovered and it is left in atmospheric air, since it will become inadequate stabilizing [ of bipolar membrane ] whenever [ stoving temperature / of the above-mentioned bipolar membrane ], if it becomes low, and it becomes high Since a pyrolysis arises for the fluororesin component in bipolar membrane and water repellence falls in order to approach the melting decomposition temperature of fluororesin, it is limited to 50 degrees C - 400 degrees C, and is 100 degrees C - 200 degrees C preferably.

0055] Especially, as for the case of low-melt point ingredients, such as plastics, a base material should just set up temperature in 50 degrees C - 400 degrees C according to the heat-resistant temperature of the ingredient.

0056] How to perform heating of the above-mentioned bipolar membrane by any in atmospheric air or a vacuum, and/or radiation heating from a heating element, conduction heating, convection-current heating, etc. to be mentioned as the heating approach, for example, and to heat actually by radiation heating from the heating element prepared in the processing container which performs fluorination processing; the method of heating etc. is adopted by conduction heating heat the electrode attached bipolar membrane.

0057] In the manufacture approach of this invention 2, fluorination processing is performed by contacting the glow discharge plasma to the bipolar membrane in the condition of having been heated by the above-mentioned temperature, like this invention.

0058] The same processor as what the equipment for heating a base material D is surely formed as the above-mentioned plasma treatment equipment, and also is used by this invention is used suitably. As an example of concrete plasma treatment equipment, as shown in drawing 5, the plasma treatment equipment with which the heating element 39 is formed is mentioned to the side attachment wall in the processing container 31, for example.

0059] In addition, not only in advance of under plasma treatment but in advance of plasma treatment, preheating of the above-mentioned bipolar membrane may be carried out, and after plasma treatment may be heated further succeeding. As for the time amount of heat-treatment, it is desirable that it is 60 minutes or more as a whole including heating after plasma treatment from the preheating before plasma treatment. However, since water repellence and abrasion-proof nature will be in a saturation state and the improvement in the engine performance beyond it is not obtained even if it engthens heating time not much, 24 or less hours is desirable.

0060] It will not be limited especially if temperature predetermined by radiation heating from a heating element, conduction heating, convection-current heating, etc. and time amount can be heated as the heating approach of the above-mentioned heat-treatment. As a heat treatment equipment, the general humidistat used for an experiment etc. and a dryer are usable.

0061]

Function] By the conventional sputtering method, by the reaction between the sputtered particles of fluororesin, and the sputtered particles of a metallic oxide, it becomes that in which the fluorine atom of a large quantity was desorbed from the bipolar membrane obtained, and since there are few contents of a fluororesin component, they are considered that sufficient water repellence is not acquired.

0062] By the manufacture approach of this invention, on the other hand, by making the glow discharge plasma of the metallic oxide obtained by the sputtering method, and the mixed gas which generates the bipolar membrane of fluororesin under the pressure near the atmospheric pressure contact Since fluorinate carbon with the low fluorine atom consistency in the fluororesin component on the front face of bipolar membrane, C-F association is made to form and a fluorine content is made to increase The fluorine component from which it was desorbed by the reaction of the sputtered particles of the above-mentioned fluororesin and a metallic oxide can be compensated, and where the outstanding abrasion-proof nature is maintained, it is thought that water repellence can be raised.

0063] Although the manufacture approach of this invention 2 can prevent the deficit of fluororesin, the fluorine atom by the reaction of the sputtered particles of a metallic oxide, and a metal atom when the boiling point or sublimation temperature of a fluoride of the metal forms the bipolar membrane of fluororesin and a metallic oxide by the sputtering method as a metallic oxide using the metallic oxide which is 50 degrees C or more, it is considered that some deficit arises about a fluorine atom.

0064] By making the glow discharge plasma of the mixed gas which generates the above-mentioned bipolar membrane under the pressure near the atmospheric pressure contact, the deficit of a fluorine atom can be lost and water repellence can be raised. Moreover, by aiming at the improvement of stability to moisture by heat-treatment of the above-mentioned bipolar membrane, and processing with the glow discharge plasma further generated under the pressure near the



contained on the front face.

0030] Drawing 3 shows the side elevation of the above-mentioned multicomponent target 20, and drawing 4 shows the top view of a multicomponent target 20. This multicomponent target 20 can adjust coverage by preparing flabellate form piece 20b of fluororesin (for example, PTFE) on disk 20a of a metallic oxide (for example, SiO<sub>2</sub>) at a radial, and changing the area of flabellate form piece 20b.

0031] In addition, the shutter 14 is formed between the above-mentioned multicomponent target 20 and said base material electrode holder 13.

0032] In order to actually perform sputtering, first the inside of said vacuum tub 10, introducing inert gas, such as argon gas, as spatter gas into the 1x10 vacuum tub 10, after exhausting to -5 or less Torr. If it is made to discharge by impressing high-frequency voltage to said multicomponent target 20, the atom and molecule which jumped out of multicomponent target 20 front face will adhere to the base material C by the side of said base material electrode holder 13 which counters, and the thin film with which a metallic oxide and fluororesin were compounded with the front face will be formed.

0033] The gas pressure at the time of membrane formation has the desirable range of 1x10<sup>-3</sup> - 1x10<sup>-1</sup> Torr. It is because discharge will become instability and continuous membrane formation will become difficult, if gas pressure exceeds this range.

0034] Since the fluororesin in the above-mentioned bipolar membrane and the content of a metallic oxide change with the coverage of the fluororesin which covers the metallic oxide of a multicomponent target 20, about coverage, it is determined suitably any shall be thought more as important between water repellence and abrasion-proof nature according to an application. Namely, what is necessary is just to raise the coverage of fluororesin, when thinking water repellence as important.

0035] If there is 100A or more of thickness of the above-mentioned bipolar membrane, sufficient water repellence is shown, and if a base material is about abrasion-proof nature 100A or more in the case of comparatively hard ingredients, such as glass, sufficient engine performance will be demonstrated. However, in order to tend to influence a base material of a base material in the case of ingredients with a comparatively low degree of hardness, such as plastics, and not to be influenced [ the ], after abrasion-proof nature prepares the bipolar membrane of 1000A or more of thickness or prepares a 1-3-micrometer rebound ace court layer on a base material, it is desirable [ nature ] to prepare the bipolar membrane of 100A or more of thickness.

0036] Next, how to fluorinate the bipolar membrane obtained above is explained. Drawing 5 is the mimetic diagram showing an example of the atmospheric pressure plasma treatment equipment used for fluorinating the bipolar membrane obtained above. This equipment consists of the plasma treatment sections 32 between a power source 30, the processing container 31, and the metal electrodes 33 and 34 that counter. Impression of the frequency of 10-30kHz of a power source 30 is enabled. Although the plasma is generated by impressing high tension to an electrode, as for applied voltage it is desirable to carry out electrical-potential-difference impression so that it may become 5 - 40 kV/cm extent as mentioned above.

0037] Exhaust air of the processing container 31 is enabled by the exhaustor (not shown) which consists of an oil rotary vacuum pump. Although the processing container 31 is a product made from Pyrex glass, as long as it has taken the insulation with an electrode, metal is sufficient as it. The plasma treatment section 32 by the glow discharge plasma is the space between the metal electrodes 33 and 34 with which a parallel plate mold counters. As electrode disposition structure, even when even coaxial-circles telescopic, a cylinder pair Kohei stencil, a ball opposite plate mold, and a hyperboloid pair plate mold consist of two or more thin lines besides a parallel plate mold, it does not matter.

0038] As for the metal electrodes 33 and 34 which counter, the solid dielectric 35 is arranged by one [ at least ] opposed face. In drawing 5, the solid dielectric 35 is arranged on the downward metal electrode 34. As mentioned above, the solid dielectric 35 is arranged so that the whole surface of a metal electrode 34 may be covered. As for the construction material of a solid dielectric 35, it is desirable to be chosen in consideration of reactivity with the plasma of fluorine system gas. Moreover, to use conductive base materials, such as a metal, for the base material which forms bipolar membrane, it is necessary to surely arrange a solid dielectric 35 in both two electrodes 33 and 34 for arc discharge prevention.

0039] In drawing 5, in order to supply gas to homogeneity and to acquire a uniform processing side, let the upper metal electrode 33 be a porous electrode. However, by the approach of blowing the approach and gas which stir gas in the processing container 31 at a high speed, into the plasma treatment section 32, as long as supply to homogeneity is possible in gas, a nonporous electrode may be used.

0040] Although suitably determined by the magnitude of a quantity of gas flow or applied voltage, and the thickness of the base material to process, since the homogeneity of the gas between the metal electrodes which will counter if too

atmospheric pressure of mixed gas, fluorination of stabilization and the fluorine atom of bipolar membrane, and the carbon atom with which association went out can be advanced simultaneously, and where the outstanding abrasion-proof nature be maintained, it be thought that water repellence can be raised.

0065]

Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

Examples 1-7) The plural simultaneous sputtering system ("CFS-8EP-55" by Shibaura Engineering Works) shown in drawing 1 was used, and slide glass (product [ made from MATSUNAMI ] "S1111" and size 80mmx30mmx 1mm) was attached in the base material holder 5 as a base material C. On the other hand, in Target A, it is SiO<sub>2</sub> to PTFE (Yodogawa Kasei Co., Ltd. make) and Target B. It was used, respectively. Then, after carrying out evacuation of the inside of the vacuum tub 1 to 1x10 to 5 or less Torrs, 45SCCM installation of the Ar gas was carried out for the gas installation bulb 8 into the vacuum tub 1, using a massflow controller 9 as aperture spatter gas, and vacuum tub 1 internal pressure was set to 5x10<sup>-3</sup>Torr.

0066] Subsequently, membrane formation was started by supplying high-frequency power to Targets A and B, and opening a shutter 7, rotating the base material holder 5 by rotational-speed 20rpm by the motor 6. It carries out on the conditions shown in a table 1, and the high-frequency power and membrane formation time amount which are supplied to each target at the time of membrane formation are SiO<sub>2</sub> on slide glass. The bipolar membrane of PTFE was formed. In addition, the oscillation frequency of an RF generator is 13.56MHz.

0067] Next, it is SiO<sub>2</sub> on slide glass with the above-mentioned approach. The atmospheric pressure plasma surface treatment equipment which showed the base material D with which the bipolar membrane of PTFE was formed to drawing 5 performed surface fluorination. The metal electrodes 33 and 34 with a diameter of 80mm have countered, and the atmospheric pressure plasma surface treatment equipment to be used is arranged so that spacing (distance between metal electrodes) of the upside metal electrode 33 and the lower metal electrode 34 may be set to 10mm. Moreover, on the lower metal electrode 34, it is arranged so that the solid dielectric 35 which consists of barium titanate (specific inductive capacity, about 15000) with a diameter [ of 120mm ] x thickness of 2mm may cover the whole surface of the lower metal electrode 34. On this solid dielectric 35, the base material D with which the above-mentioned bipolar membrane was formed was attached so that a bipolar membrane front face might turn to the upside metal electrode 23.

0068] Then, the inside of the processing container 31 was exhausted with the oil rotary vacuum pump to 1Torr. Subsequently, adjusting with a massflow controller by the quantity of gas flow which showed helium gas in a table 1 from the gas installation tubing 36, respectively from the metal electrode 33 of the upper part which has porous electrode structure for 4 fluoride [ carbon ] (CF<sub>4</sub>) gas through the gas installation tubing 37, it introduced in the processing container 31 and considered as the atmospheric pressure of 760Torr. Then, with the power (applied voltage, force current) which showed the RF with a frequency of 15kHz in a table 1 from the power source 30, it was impressed by the upside metal electrode 33, the atmospheric pressure glow discharge of the mixed gas of the fluorine system gas and inert gas which were introduced in the processing container 31 was formed, the generated plasma was contacted on the surface of bipolar membrane, and the front face was processed. After the above-mentioned discharge formation, after processing the front face of bipolar membrane D for 20 seconds, impression of a RF was stopped and the layered product to which the laminating of the coat which was excellent in water repellence and abrasion-proof nature was carried out was obtained.

0069] (Example 8) Unitary sputtering system shown in drawing 2 ("SH-100" by the Japanese vacuum-technology company) The same base material C as what was used for the base material electrode holder 13 in the example 1 was attached. On the other hand, it is SiO<sub>2</sub> as shown in the target at drawing 3 and drawing 4. The multicomponent target 20 which covered target 20a with PTFE sheet 20b (2mm in the Yodogawa Kasei Co., Ltd. make, thickness) selectively was used. In addition, the coverage of a multicomponent target 20 could be 70%.

0070] Then, after carrying out evacuation of the inside of the vacuum tub 10 to 1x10 to 5 or less Torrs, 10SCCM installation of the Ar gas was carried out for the gas installation bulb 15 into the vacuum tub 10, using a massflow controller 16 as aperture spatter gas, and the pressure in the vacuum tub 10 was set to 6x10<sup>-3</sup>Torr. Subsequently, it is SiO<sub>2</sub> by supplying high-frequency power to a multicomponent target 20 on the conditions shown in a table 1. The bipolar membrane of PTFE was formed on the base material C. In addition, the oscillation frequency of an RF generator is 13.56MHz.

0071] next, it be SiO<sub>2</sub> on slide glass with the above-mentioned approach. about the base material D with which the bipolar membrane of PTFE be formed, it be CF<sub>4</sub> by the same atmospheric pressure plasma surface treatment equipment as an example 1. everything but having change the flow rate of gas and helium gas, as showed in a table 1 performed surface fluorination like the example 1, and obtained the layered product to which the laminating of the coat which be excellent in water repellence and abrasion-proof nature be carried out.

0072]

A table 1]

		成 膜 条 件			プ ラ ズ マ 処 理 条 件			
		ターゲッ ト	高周波 電力 (W)	成膜 時間 (分)	ガ ス 流 量 (SCCM)		印加 電圧 (kV/cm)	印加 電流 (mA)
					CF <sub>4</sub>	He		
実 施 例	1	PTFE SiO <sub>2</sub>	$\frac{100}{400}$	30	2	998	5.5	31
	2	PTFE SiO <sub>2</sub>	$\frac{100}{400}$	30	10	990	5.5	31
	3	PTFE SiO <sub>2</sub>	$\frac{100}{400}$	30	50	950	5.5	31
	4	PTFE SiO <sub>2</sub>	$\frac{100}{200}$	60	10	990	5.5	31
	5	PTFE SiO <sub>2</sub>	$\frac{100}{200}$	60	10	990	15.0	42
	6	PTFE SiO <sub>2</sub>	$\frac{100}{200}$	60	10	990	23.1	54
	7	PTFE SiO <sub>2</sub>	$\frac{100}{600}$	50	10	990	5.5	31
	8	複合 (70)	150	50	10	990	5.5	31

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)

0073] (Examples 1-3 of a comparison) It is SiO<sub>2</sub> on a base material C like an example 1 except having changed membrane formation conditions (a target, high-frequency power, membrane formation time amount), as shown in a table 1. After forming the bipolar membrane of PTFE, plasma treatment of this bipolar membrane was not performed at all.

0074] (Example 4 of a comparison) It is SiO<sub>2</sub> on a base material C like an example 8 except having changed membrane formation time amount, as shown in a table 2. After forming the bipolar membrane of PTFE, plasma treatment of this bipolar membrane was not performed at all.

0075] (Example 5 of a comparison) It is SiO<sub>2</sub> on a base material C like an example 1. After forming the bipolar membrane of PTFE, the layered product by which the laminating of the coat of water repellence and abrasion-proof nature was carried out on the base material C was obtained like the example 1 except having performed plasma treatment by the quantity of gas flow shown in a table 2.

0076]

A table 2]

		成 膜 条 件			プ ラ ズ マ 処 理 条 件			
		ターゲッ ト	高周波 電力 (W)	成膜 時間 (分)	ガ ス 流 量 (SCCM)		印加 電圧 (kV cm)	印加 電流 (mA)
					CF <sub>4</sub>	He		
比 較 例	1	<u>PTFE</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	30	プラズマ処理なし			
	2	<u>PTFE</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>200</u>	60	プラズマ処理なし			
	3	<u>PTFE</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>600</u>	20	プラズマ処理なし			
	4	複合 (70)	150	20	プラズマ処理なし			
	5	<u>PTFE</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>100</u> <u>400</u>	30	0.5	999	5.5	31

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)



0077] [Performance evaluation of bipolar membrane] About the coat and bipolar membrane which have the water repellence acquired in the above-mentioned examples 1-8 and the examples 1-5 of a comparison, and abrasion-proof nature, the following performance evaluation was performed and the result was shown in a table 3.

a) Some thickness measurement base materials were masked, bipolar membrane was formed, the level difference of the masking section and the bipolar membrane formation section was measured with the surface type-like measuring instrument (made in Sloane "Dektak3030"), and it asked for the thickness of a coat and bipolar membrane (henceforth the "film" including both).

0078] (b) The contact angle of the film to water-repellent sex-test distilled water was measured by the sessile drop method with the contact angle meter (the "CA-A mold" by the consonance interface science company).

0079] (c) -proof -- where the steel wool of abrasion sex-test #0000 is pressed by the pressure in a film front face, after carrying out 20 \*\*\*\*s of film, visual observation of the membranous surface state was carried out, and it considered as the index of abrasion-proof (rebound ace court) nature with the maximum pressure in case a blemish is not attached to a film front face.

0080] (d) By the component analysis of the film by the membranous assessment ESCA, it considered as the index of membranous quality in quest of the ratio of (F/C) from the degree type. (F/C) = [the content (atomic %) of the content atomic %) / carbon element of a fluorine element]

0081]

A table 3]

		膜 厚 (Å)	撥水性 (度)	耐擦傷性 (g/cm)	膜質評価
実 施 例	1	2 0 0 0	9 6	1 8 0	1.5
	2	2 0 0 0	1 0 4	1 8 0	1.8
	3	2 0 0 0	1 1 8	1 8 0	2.0
	4	2 0 0 0	1 0 4	1 5 0	1.8
	5	2 0 0 0	1 1 8	1 5 0	2.0
	6	2 0 0 0	1 1 0	1 5 0	1.8
	7	2 0 0 0	8 2	3 0 0	1.7
	8	2 0 0 0	1 1 0	1 1 0	1.8
比 較 例	1	2 0 0 0	7 6	1 8 0	0.6
	2	2 0 0 0	9 0	1 5 0	0.8
	3	2 0 0 0	5 8	3 0 0	0.6
	4	2 0 0 0	9 3	1 1 0	0.5
	5	2 0 0 0	7 8	1 8 0	0.6

0082] (Examples 9-15) It is ZrO<sub>2</sub> as a target B. It is ZrO<sub>2</sub> on a base material C like an example 1 except having formed membranes according to the membrane formation conditions which were used and were shown in a table 4. The bipolar membrane of PTFE was formed. Subsequently, preheating processing of the 150 degrees C of the base materials D which have bipolar membrane was carried out for 90 minutes with the dryer ("constant temperature dryer FS-33" by Toyoyo Engineering Works).

0083] Next, it is ZrO<sub>2</sub> on slide glass with the above-mentioned approach. The atmospheric pressure plasma surface treatment equipment which showed the base material D with which the bipolar membrane of PTFE was formed to drawing 5 performed surface fluorination. The atmospheric pressure plasma surface treatment equipment to be used is the same as that of what was used in the example 1. On the solid dielectric 35, the base material D with which the above-mentioned bipolar membrane was formed was attached so that a bipolar membrane front face might turn to the upside metal electrode 23.

0084] Then, the inside of the processing container 31 was exhausted with the oil rotary vacuum pump to 1Torr, power was supplied to the heating element 39 for base material heating prepared in the side attachment wall in the processing container 31 next, and it heated to the temperature which showed bipolar membrane D in a table 4 with radiation heating from a heating element 39.

	成 膜 条 件			予 備 加 熱	プラズマ処理条件		
	ターゲッ ット	高周波 電力 (W)	成膜 時間 (分)		ガ ス 流 量 (SCCM)		基板 加熱 (℃)
					CF <sub>4</sub>	He	
実 施 例	9	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 250	60	有 り	2	998	150
	10	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 250	60	有 り	10	990	150
	11	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 250	60	有 り	50	950	150
	12	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 400	45	有 り	10	990	60
	13	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 400	45	有 り	10	990	150
	14	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 400	45	有 り	10	990	360
	15	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 800	30	有 り	25	975	100
	16	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$ 100 800	30	無 し	25	975	100
	17	$\frac{\text{PTFE}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 100 500	30	無 し	2	998	150
	18	$\frac{\text{PTFE}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 100 500	30	無 し	10	990	150
19	$\frac{\text{PTFE}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 100 500	30	無 し	50	950	150	
20	複合 (70)	150	30	有 り	50	950	150

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)

0092] (Examples 6-8 of a comparison) It is ZrO<sub>2</sub> on a base material C. After forming the bipolar membrane of PTFE like an example 9 on the membrane formation conditions shown in a table 5, preheating processing and plasma treatment of this bipolar membrane were not performed at all.

0093] (Example 9 of a comparison) It is aluminum 2O<sub>3</sub> on a base material C. After forming the bipolar membrane of PTFE like an example 17 on the membrane formation conditions shown in a table 5, preheating processing and plasma treatment of this bipolar membrane were not performed at all.

0094] (Example 10 of a comparison) It is ZrO<sub>2</sub> on a base material C. After forming the bipolar membrane of PTFE like in example 20, preheating processing and plasma treatment of this bipolar membrane were not performed at all.

0095] (Examples 11-13 of a comparison) It is ZrO<sub>2</sub> on a base material C. After forming the bipolar membrane of PTFE like an example 9 on the membrane formation conditions shown in a table 5, to this bipolar membrane, with a dryer ("constant temperature dryer FS-33" by Toyo Engineering Works), only 150 degrees C and preheating processing for 90 minutes were performed, and plasma treatment was not performed at all.

0096] (Example 14 of a comparison) It is aluminum 2O<sub>3</sub> on a base material C. After forming the bipolar membrane of PTFE like an example 17, to this bipolar membrane, with a dryer ("constant temperature dryer FS-33" by Toyo Engineering Works), only 150 degrees C and preheating processing for 90 minutes were performed, and plasma treatment was not performed at all.

0097] (Example 15 of a comparison) It is ZrO<sub>2</sub> on a base material C. After forming the bipolar membrane of PTFE like in example 20, to this bipolar membrane, with a dryer ("constant temperature dryer FS-33" by Toyo Engineering Works), only 150 degrees C and preheating processing for 90 minutes were performed, and plasma treatment was not performed at all.

0098] (Examples 16-18 of a comparison) It is ZrO<sub>2</sub> on a base material C. On the membrane formation conditions which showed the bipolar membrane of PTFE in a table 5 Everything but having considered as the plasma treatment conditions which showed 150 degrees C and the preheating processing for 90 minutes in a table 5, without carrying out at all, after

forming like an example 9 obtained the layered product to which the laminating of the coat which has water repellence and abrasion-proof nature on a base material C was carried out like the example 9.

0099] (Example 19 of a comparison) It is ZrO<sub>2</sub> on a base material C. After forming the bipolar membrane of PTFE like in example 15, 150 degrees C and preheating processing for 90 minutes were performed, and everything but having considered as the plasma treatment conditions shown in a table 5 obtained the layered product to which the laminating of the coat which has water repellence and abrasion-proof nature on a base material C was carried out like the example 9.

0100]

A table 5]

		成 膜 条 件			予 備 加 熱	プラズマ処理条件		
		ターゲット	高周波 電力 (W)	成膜 時間 (分)		ガ ス 流 量 (SCCM)		基板 加熱 (℃)
						CF <sub>4</sub>	He	
比 較 例	6	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{250}$	60	無し	プラズマ処理なし		
	7	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{400}$	45	無し	プラズマ処理なし		
	8	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{800}$	30	無し	プラズマ処理なし		
	9	$\frac{\text{PTFE}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{100}{500}$	30	無し	プラズマ処理なし		
	10	複合 (70)	150	30	無し	プラズマ処理なし		
	11	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{250}$	60	有り	プラズマ処理なし		
	12	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{400}$	45	有り	プラズマ処理なし		
	13	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{800}$	30	有り	プラズマ処理なし		
	14	$\frac{\text{PTFE}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{100}{500}$	30	有り	プラズマ処理なし		
	15	複合 (70)	150	30	有り	プラズマ処理なし		
	16	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{400}$	45	無し	10	990	加熱 せず
	17	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{400}$	45	無し	10	990	30
	18	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{400}$	45	無し	10	990	450
	19	$\frac{\text{PTFE}}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{100}{800}$	30	有り	0.5	999	150

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率 (%)

0101] It carried out about the film obtained in the above-mentioned examples 9-20 and the examples 6-19 of a comparison by having added the same performance evaluation as an example 1, and the stability test of the following film, and the result was shown in a table 6 and a table 7.

e) After carrying out underwater immersion (distilled water of a room temperature for 10 minutes) of the membranous stability test film, visual observation estimated membranous stability by the following valuation basis.

< valuation-basis > O: Appearance change did not arise by underwater immersion.

△: The crack arose in the film surface by underwater immersion.

0102]

A table 6]

0085] Adjusting with a massflow controller by the quantity of gas flow which showed helium gas in a table 4 from the gas installation tubing 36, respectively from the metal electrode 33 of the upper part which has porous electrode structure for  $\text{CF}_4$  gas through the gas installation tubing 37, when the temperature of bipolar membrane was stabilized, it introduced in the processing container 31 and considered as the atmospheric pressure of 760Torr. Then, the RF with a frequency of 15kHz was impressed to the upside metal electrode 33 by applied-voltage 5.5 kV/cm and 31mA of force current from the power source 30, the atmospheric pressure glow discharge of the mixed gas of the fluorine system gas and inert gas which were introduced in the processing container 31 was formed, the generated plasma was contacted on the surface of bipolar membrane, and the front face was processed. After the above-mentioned discharge formation, impression of a RF was stopped, after processing the front face of bipolar membrane D for 20 seconds.

0086] In addition, the base material D with which after plasma treatment was continued and bipolar membrane was formed was heated, heating was stopped in 60 minutes after the event of the temperature of bipolar membrane being fixed, and the layered product to which the laminating of the coat which has water repellence and abrasion-proof nature on a base material C was carried out was obtained.

0087] (Example 16) The layered product to which the laminating of the coat which has water repellence and abrasion-proof nature on a base material C was carried out like the example 15 was obtained except having performed plasma treatment, without heat-treating the base material D with a dryer ("constant temperature dryer FS-33" by Toyo Engineering Works) at all.

0088] (Examples 17-19) It is aluminum  $\text{2O}_3$  as a target B. It is aluminum  $\text{2O}_3$  on a base material C like an example 9 except having formed membranes according to the membrane formation conditions which were used and were shown in a table 4. The bipolar membrane of PTFE was formed. Everything but having changed having not carried out preheating for the base material D with which the above-mentioned bipolar membrane was formed before plasma treatment, and a quantity of gas flow, as shown in a table 4 obtained the layered product to which plasma treatment was carried out like the example 9, and the laminating of the coat which has water repellence and abrasion-proof nature on a base material C was carried out.

0089] (Example 20) After attaching the base material C same in the base material electrode holder 13 of the unitary sputtering system shown in drawing 2 as an example 1, evacuation of the inside of the vacuum tub 10 was carried out to  $1 \times 10^{-5}$  or less Torrs, subsequently, as aperture sputtering gas, Ar gas was adjusted with the massflow controller 16, 0.05SCCM installation of the gas installation bulb 15 was carried out, and tub internal pressure was set to  $6 \times 10^{-3}$ Torr. Furthermore,  $\text{ZrO}_2$  It is  $\text{ZrO}_2$  on a base material C at the membrane formation conditions which used the multicomponent target which covered the target with the PTFE sheet selectively, and were shown in a table 4. The bipolar membrane of PTFE was prepared.

0090] After the dryer ("constant temperature dryer FS-33" by Toyo Engineering Works) performed 150 degrees C and reheating processing for 90 minutes for the base material D with which the above-mentioned bipolar membrane was formed, atmospheric pressure plasma treatment was performed like the example 11, and the layered product to which the laminating of the coat which has water repellence and abrasion-proof nature on a base material C was carried out was obtained.

0091]

A table 4]

		膜 厚 (Å)	撥水性 (度)	耐擦傷性 (g/cm)	膜質 評価	膜の 安定性
実 施 例	9	2000	104	300	1.7	○
	10	2000	114	300	2.0	○
	11	2000	118	300	2.1	○
	12	2000	96	360	1.7	○
	13	2000	114	360	2.0	○
	14	2000	112	360	2.0	○
	15	2000	98	420	2.0	○
	16	2000	92	380	1.9	○
	17	2000	96	420	1.7	○
	18	2000	112	420	2.0	○
	19	2000	114	420	2.1	○
	20	2000	114	240	1.8	○

0103]

A table 7]

		膜 厚 (Å)	撥水性 (度)	耐擦傷性 (g/cm)	膜質 評価	膜の 安定性
比 較 例	6	2000	20以下	10以下	1.4	×
	7	2000	20以下	10以下	1.4	×
	8	2000	20以下	10以下	1.4	×
	9	2000	20以下	10以下	1.4	×
	10	2000	20以下	10以下	1.4	×
	11	2000	95	300	1.5	○
	12	2000	86	360	1.4	○
	13	2000	78	410	1.4	○
	14	2000	85	420	1.4	○
	15	2000	92	240	1.3	○
	16	2000	20以下	10以下	1.4	×
	17	2000	38	60	1.4	×
	18	2000	86	360	1.4	○
	19	2000	92	240	1.3	○

0104]

Effect of the Invention] The manufacture approach of the layered product of this invention is as above-mentioned, and he bipolar membrane front face of a metallic oxide and fluororesin formed by the sputtering method on the base material by processing under the pressure near the atmospheric pressure with the plasma by discharge of the mixed gas of fluorine system gas and inert gas Formation of the coat which combines water repellence and abrasion-proof nature is possible, and water repellence and abrasion-proof nature can be controlled by changing the metallic oxide in bipolar membrane, and the ratio of fluororesin according to the object. Moreover, since the obtained bipolar membrane is excellent in transparency, the layered product which maintained the transparency of a base material can be obtained.

0105] Therefore, since the water-repellent rebound ace court coat obtained by the manufacture approach of this invention has flexibility by being able to use as a protective coat of a lens, a mirror, an automobile, a structural windowpane, or other transparence base materials, and containing fluororesin further, it is usable as antifouling films,

such as a film for agriculture. Moreover, since the manufacture approach of the layered product of this invention can perform the process of fluorination under atmospheric pressure, it does not need a vacuum system. For this reason, while facility costs become cheap as compared with the plasma treatment performed under low voltage, evacuation time amount becomes unnecessary and the processing time can be shortened substantially.

[0106] The manufacture approach of the layered product of this invention 2 is as above-mentioned, and is in the metallic oxide formed by the sputtering method on the base material, and the condition which heated the bipolar membrane front face of fluororesin at 50-400 degrees C, and formation of the coat which has water repellence, abrasion-proof nature, and water resisting property is possible for it by processing under the pressure near the atmospheric pressure with the plasma by discharge of the mixed gas of fluorine system gas and inert gas.

[0107]

---

Translation done.]